

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07003100 A**

(43) Date of publication of application: **06 . 01 . 95**

(51) Int. Cl.

**C08L 27/12**  
**C08K 3/22**  
**C08K 5/04**  
**C08K 5/17**  
**C08K 5/49**

(21) Application number: **05169537**

(22) Date of filing: **16 . 06 . 93**

(71) Applicant: **ASAHI GLASS CO LTD**

(72) Inventor: **KANEKO TAKEO**  
**SUGITANI KAZUTOSHI**  
**SAITO MASAYUKI**

(54) **PRODUCTION OF BOTH FLUORORUBBER  
COMPOSITION AND CURED MOLDED PRODUCT  
THEREOF**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a fluororubber composition causing no malmolding thereof in its molding through polyol curing in a mold, also good in mechanical properties by incorporating a polyol curing composition for fluororubber with, as curing promoter, an organic quaternary phosphonium salt plus a specific compound.

**CONSTITUTION:** The objective composition comprising  
(A) 100 pts.wt. of a fluororubber produced by

copolymerization between (1) vinylidene fluoride and (2) hexafluoropropylene, or between the components 1 and 2 and (3) tetrafluoroethylene, (B) 0.05-2 pts.wt. of an organic quaternary phosphonium salt (e.g. triphenylbenzylphosphonium chloride), (C) 0.05-2 pts.wt. of an organic quaternary ammonium hydrogensulfate (e.g. tetrabutylammonium hydrogensulfate) and/or a salt derived from 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-7-undecene, (D) 0.1-10 pts.wt. of a polyhydroxy compound (pref. bisphenol AF) and (E) 0.5-30 pts.wt. of a metal oxide and/or metal hydroxide (e.g. magnesium oxide).

**COPYRIGHT:** (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-3100

(43)公開日 平成7年(1995)1月6日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/12	K J M			
C 0 8 K 3/22	K J G			
5/04	K J J			
5/17	K J K			
5/49				

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-169537

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(22)出願日 平成5年(1993)6月16日

(72)発明者 金子 武夫

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社玉川分室内

(72)発明者 杉谷 和俊

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社玉川分室内

(72)発明者 斉藤 正幸

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 フッ素ゴム組成物およびその加硫成形品の製造法

(57)【要約】

【構成】 (A) フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンを共重合して得られるフッ素ゴム等、(B) 有機4級ホスオニウム塩、(C) 有機4級アンモニウム硫酸水素塩および/または1, 8-ジアザビシクロ

(5, 4, 0) -7-ウンデセンから誘導される塩、

(D) ポリヒドロキシ化合物 (E) 金属酸化物および/または金属水酸化物からなるフッ素ゴム組成物。

【効果】 本発明は、フッ素ゴムを金型を用いてポリオール加硫により成形する際に成形不良のない良好な成形品が得られることから工業的価値が極めて高く、また、本発明により得られるフッ素ゴムの成形品は、自動車や航空機等の輸送機関のO-リング、オイルシール、ガスケット、シール材、ホース、チューブ、ダイアフラム等に、また、化学プラントや食品プラント等の同様な部品や一般工業部品に幅広く使用される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンを共重合して得られるフッ素ゴム、またはフッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンおよびテトラフルオロエチレンを共重合して得られるフッ素ゴム100重量部、

(B) 有機1級ホスホニウム塩 0.05～2重量部、

(C) 有機1級アジモニウム硫酸水素塩、およびまたは1,8-ジアザビシクロ〔5.1.0〕-7-ウンデセンから誘導される塩から選ばれた少なくとも1種 0.05～2重量部、

(D) ポリヒドロキシル化合物 0.1～10重量部、

(E) 金属酸化物およびまたは金属水酸化物もしくはそれらの混合物 0.5～30重量部、からなる金型を用いて成形する際に成形不良のないフッ素ゴム組成物、

【請求項2】 フッ素ゴムをポリオール加硫により金型を用いて圧縮成形、射出成形またはトランスファー成形を行う際に請求項1記載のフッ素ゴム組成物を用いるフッ素ゴム加硫成形品の製造法、

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はフッ素ゴム組成物に関し、さらに詳しくは加硫性の改善された新規なフッ素ゴム組成物、およびその加硫成形品の製造法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 フッ素ゴムは優れた耐熱性、耐油性、耐薬品性等を有することから、自動車部品等を中心に各種の工業分野で広く用いられている。しかしながら、金型を用いてポリオール加硫により成形する際に加硫促進剤として有機1級ホスホニウム塩を用いると、成形品のウェル上部等に加硫不足や発泡等が生じ、成形不良を起こすことがあった。また、加硫促進剤として有機1級アジモニウム塩を用いた場合には、成形不良は起こさないが、硬さやモジュラスが高くなり、伸びが低下するという問題があった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、金型を用いてポリオール加硫により成形する際に、成形不良がなく、機械的特性の良好なフッ素ゴム組成物、およびその加硫成形品の製造法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記の問題点を解決するために鋭意検討を重ねた結果、加硫促進剤として有機1級ホスホニウム塩、および有機1級アジモニウム硫酸水素塩または1,8-ジアザビシクロ〔5.1.0〕-7-ウンデセンから誘導される塩とを併用することから有効であることを見だし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0005】 すなわち、本発明は、(A) フッ化ビニリ

デンおよびヘキサフルオロプロピレンを共重合して得られるフッ素ゴム、またはフッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンおよびテトラフルオロエチレンを共重合して得られるフッ素ゴム 100重量部、(B) 有機1級ホスホニウム塩 0.05～2重量部、(C) 有機1級アジモニウム硫酸水素塩およびまたは1,8-ジアザビシクロ〔5.1.0〕-7-ウンデセンから誘導される塩 0.05～2重量部、(D) ポリヒドロキシル化合物 0.1～10重量部、(E) 金属酸化物およびまたは金属水酸化物 0.5～30重量部、からなるフッ素ゴム組成物、およびフッ素ゴムをポリオール加硫により金型を用いて圧縮成形、射出成形またはトランスファー成形を行う際に請求項1記載のフッ素ゴム組成物を用いるフッ素ゴム加硫成形品の製造法を提供する。

【0006】 本発明において(A)成分として用いられるフッ素ゴムは、フッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンを重量比10:60～80:20の割合で共重合して得られるフッ素ゴム、または前記割合のフッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンに、さらにテトラフルオロエチレンをフッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンおよびテトラフルオロエチレンの合計重量に基づき35重量%以上の割合で共重合して得られるフッ素ゴムが好ましい。これらは単独で、または2種以上の混合物として用いられる。

【0007】 また、これらのフッ素ゴムの分子重量や分子重量分布は特に制限されるものではない、用途や成形条件等に応じ、適宜選定される。これらのフッ素ゴムの製造には、例えば乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合等の従来公知の重合方法が好ましく採用される。

【0008】 本発明において(B)成分として用いられる有機1級ホスホニウム塩は、フッ素ゴムのポリオール加硫において、従来公知の加硫促進剤はすべて使用可能である。

【0009】 (B)成分の具体例としてはトリフェニルホスホニウムクロライド、トリフェニルホスホニウムブロマイド、メチルトリオクチルホスホニウムクロライド、テトラオクチルホスホニウムクロライド、メチルトリオクチルホスホニウム、メチルホスホニウム、メチルトリオクチルホスホニウムアセテート、テトラオクチルホスホニウムアセテート、トリブチルホスホニウムアセテート等を塩等が挙げられる。これらの化合物は単独で、または2種以上の混合物として用いられる。

【0010】 (A)成分100重量部に対する(B)成分の使用量は0.05～2重量部、好ましくは0.1～1重量部、特に好ましくは0.1～0.5重量部の範囲である。

【0011】 本発明に用いられる(C)成分の有機1級アジモニウム硫酸水素塩、または1,8-ジアザビシクロ〔5.1.0〕-7-ウンデセンから誘導される塩は、加硫促進剤であるとともに(B)成分と併用するこ

3

とにより、フッ素ゴムを金型を用いてポリオール加硫により成形する際に、機械的特性を低下させることが成形品のウェル部分等の成形不良を防止することが可能となる。

【0012】(C)成分の具体例としては、硫酸水素ナトリウム、トリメチルアミンモニウム、硫酸水素トリメチルアミンモニウム、硫酸水素トリメチルアミンモニウム、硫酸水素1,8-ジアザビシクロ〔5,1,0〕ヘプタ-2,6-ジエン-2-ウムクロライドまたはブロマイド、1,8-ジアザビシクロ〔5,1,0〕ヘプタ-2,6-ジエン-2-ウムクロライドまたはブロマイド、8-メチル-1,8-ジアザビシクロ〔5,1,0〕ヘプタ-2,6-ジエン-2-ウムクロライドまたはブロマイド、1,8-ジアザビシクロ〔5,1,0〕ヘプタ-2,6-ジエン-2-ウムのp-トルエン、p-フルボキシ酸塩等が挙げられる。

【0013】これらの化合物は単独で、または2種以上の混合物として用いられる。(A)成分100重量部に対する(C)成分の使用量は0.05~2重量部、好ましくは0.1~1重量部、特に好ましくは0.1~0.6重量部の範囲である。また、(B)成分および(C)成分は、フッ素ゴムのポリオール加硫において従来公知の他の加硫促進剤と併用してもよい。

【0014】本発明に用いられる(D)成分のポリヒドロキシ化合物は、フッ素ゴムの加硫剤となるものであり、従来公知の化合物はすべて使用可能である。(D)成分としては、ビスフェノールA、ビスフェノールA、ノイドロキノン、カテコール、含フッ素脂肪族ポリヒドロキシ化合物等が挙げられ、ビスフェノールAが特に好ましく用いられる。(A)成分100重量部に対する(D)成分の使用量は0.1~10重量部、好ましくは0.5~5重量部の範囲である。

【0015】本発明に用いられる(E)成分の金属酸化物または金属水酸化物またはそれらの混合物は、フッ素ゴムの加硫時に受酸剤として用いられるもので、ポリオール加硫において従来公知の化合物はすべて使用可能である。(E)成分の具体例としては酸化マanganウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛、酸化鉛、水酸化カルシウム、水酸化マanganウム等が挙げられる。(A)成分100重量部に対する(E)成分の使用量は0.5~30重量部、好ましくは1~25重量部の範囲である。

【0016】本発明のフッ素ゴム組成物においては、必要に応じて、他の成分、例えばカーボブラック、シリカ、クレイ、ケイ素土、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、硫酸バリウム等の充填剤や補強剤、加工助剤、内部離型剤、接着促進剤、可塑剤、着色剤等を配合することが可能である。また、天然ゴムや他の合成ゴム、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂等とブレンドすることも可能である。

【0017】本発明のフッ素ゴム組成物は、前述の各成分をロールやニーダー等の通常のゴムの混練装置により

4

均一に混合することにより得られる。こうして得られたフッ素ゴム組成物は、例えばプレス成形、射出成形やトリブローカー成形等の金型を用いて成形する際に、通常の成形と同様にして成形することが可能であり、しかも金型内での成形品のウェル部分等の加硫不足や発泡等の成形不良の発生が防止され、良好な成形品が得られる。

【0018】また、本発明のフッ素ゴム組成物は、例えば押し出し成形、カレンダー成形、溶剤に溶かしてからのコージェリアゲーション成形等の通常のゴムの成形方法により加硫、成形することも可能である。加硫条件は、成形しようとするものの形状や条件により適宜決められるものであるが、おおむね、100℃~400℃で数秒~24時間の範囲である。また、得られた加硫物の特性を安定化させるために2次加硫を行ってもよい。その場合の条件としては、おおむね、150℃~300℃で30分~18時間程度である。

【0019】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、実施例中、部とは重量部を示す。

【0020】実施例1

乳化重合法により、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン(60:40(重量比))、固有粘度(カ)0.55のフッ素ゴムを得た。このフッ素ゴム100部に対してMTCカーボ(30部、ビスフェノールAF、5部、トリメチルアミンモニウムクロライド0.2部、硫酸水素トリメチルアミンモニウム0.2部、キョーリマツ150(協和化学工業製、酸化マanganウム)3部、およびカルビナール(GE社化学製、水酸化カルシウム)6部を2ロールにより均一に混合してフッ素ゴム組成物を得た。

【0021】得られたフッ素ゴム組成物を厚さ5mmにシートアウトし、幅2cm、長さ18cmに裁断してプレフォームを作成した。次に、得られたプレフォーム3個を内径3.8mm、長さ2mmのO-リング9個取りの金型に横3列にO-リングのキャビティ内に仕込み、170℃で20分プレス加硫した。同様にして、O-リングを90個加硫成形した。

【0022】これらのO-リングはいずれも加硫不足や発泡のない良好な成形品であった。また、ここで得られたフッ素ゴム組成物を170℃で20分プレス加硫し、さらに230℃で24時間2次加硫し、厚さ2mmの加硫ゴムのシートを得た。これを、JIS-K6301に従い、物性を測定したところ、硬さ73、100%モジュラス75kg/cm<sup>2</sup>、引伸張り強さ63kg/cm<sup>2</sup>、伸び200%であった。

【0023】比較例1

実施例1で硫酸水素トリメチルアミンモニウムを用いずに、トリメチルアミンモニウムクロライドを0.4部用いること以外は実施例1と同様にして

てO リングを90個加硫成形したところ、90個すべてにおいてウェルド部分が加硫不足により成形不良をおこした。

#### 【0024】比較例2

実施例1で硫酸水素テトラブチルアンモニウムを用いるかわりにテトラブチルアンモニウムブロマイドを用いること以外は実施例1とまったく同様にしてO リングを90個加硫成形したところ、これらは90個いずれも良好な成形品であった。また、実施例1と同様にして物性を測定したところ、硬さ79、100%モジュラス108 kg/cm<sup>2</sup>、引っ張り強さ153 kg/cm<sup>2</sup>、伸び140%だった。

#### 【0025】実施例2

実施例1で硫酸水素テトラブチルアンモニウムを用いるかわりに8-ベンジル-1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセニウムクロライドを用いること以外は実施例1とまったく同様にしてO リングを90個加硫成形したところ、これらは90個いずれも良好な成形品であった。また、実施例1と同様にして物性を測定したところ、硬さ75、100%モジュラス78 kg/cm<sup>2</sup>、引っ張り強さ171 kg/cm<sup>2</sup>、伸び20 \*

\* 0%だった。

#### 【0026】実施例3

実施例1で硫酸水素テトラブチルアンモニウムを用いるかわりに1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]-7-ウンデセンのp-トルエンスルホン酸塩を用いること以外は実施例1とまったく同様にしてO リングを90個加硫成形したところ、これらは90個いずれも良好な成形品であった。また、実施例1と同様にして物性を測定したところ、硬さ74、100%モジュラス73 kg/cm<sup>2</sup>、引っ張り強さ160 kg/cm<sup>2</sup>、伸び200%だった。

#### 【0027】

【発明の効果】本発明のフッ素ゴム組成物は、従来のフッ素ゴム同様に優れた特性を有し、かつ金型を用いて加硫成形する際に成形不良を防止できることから工業的価値の極めて高いものである。また、本発明により得られるフッ素ゴムの成形品は、その優れた特性に基づき、自動車や航空機等の輸送機関のO-リング、オイルシール、ガスケット、シール材、ホース、チューブ、ダイヤフラム等に、また、化学プラントや食品プラント等の同様な部品や一般工業部品に幅広く使用される。

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06329861 A**

(43) Date of publication of application: **29 . 11 . 94**

(51) Int. Cl.  
**C08L 27/12**  
**C08K 5/14**  
**C08L 27/10**  
**C08L 29/10**  
**// C08F259/08**

(21) Application number: **05140068**

(22) Date of filing: **19 . 05 . 93**

(71) Applicant: **ASAHI GLASS CO LTD**

(72) Inventor: **KANEKO TAKEO**  
**SUGITANI KAZUTOSHI**  
**SAITO MASAYUKI**  
**HIRAI HIROYUKI**

**(54) FLUORINE-CONTAINING RUBBER COMPOSITION**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain the title composition which gives vulcanized products of high resistance to engine oil containing amine additives and excellent low-temperature properties by using two kinds of fluorine rubber, an organic peroxide and an unsaturated poly-functional compound.

**CONSTITUTION:** The objective composition comprises (A) a fluorine rubber prepared by copolymerization of vinylidene fluoride, tetrafluoroethylene and propylene,

(B) another fluorine rubber prepared by copolymerization of a I or Br-containing monomer such as 4-bromo-3,3,4,4-tetrafluorobutene-1, perfluoroalkyl vinyl ether and a fluorine-containing unsaturated monomer such as vinyl fluoride, (C) an organic peracid such as benzoyl peroxide, and (D) an unsaturated polyfunctional compound, preferably triallyl cyanurate. It is preferred that the components A and B are used at an (95-10)/(5-90) A/B weight ratio and components C and D are used in amounts of 0.5 to 5 pts.wt. and 1 to 10 pts.wt., based on the total 100 pts.wt. of components A and B, respectively.

**COPYRIGHT:** (C)1994,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-329861

(43) 公開日 平成6年(1994)11月29日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 27/12	L G G			
C 0 8 K 5/14	K J J			
C 0 8 L 27/10	L F X			
29/10	L G Z			
// C 0 8 F 259/08	M Q J			

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-140068

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

(22) 出願日 平成5年(1993)5月19日

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 金子 武夫

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社玉川分室内

(72) 発明者 杉谷 和俊

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社玉川分室内

(72) 発明者 斉藤 正幸

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素ゴム組成物

(57) 【要約】

【構成】 フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびプロピレンを共重合して得られるフッ素ゴム、ヨウ素または臭素を含有する単量体、パーフルオロアルキルビニルエーテルおよび少なくとも1種のフッ素含有の不飽和単量体を共重合して得られるフッ素ゴム、有機過酸化物および不飽和多官能性化合物からなる含フッ素ゴム組成物。

【効果】 アミン系の添加剤等が配合された耐熱性の良好なエンジンオイルに対しても優れた性能を有し、さらに低温特性も良好な加硫物を与える。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびプロピレンを共重合して得られる含フッ素ゴム、

(B) ヨウ素または臭素を含有する単量体、パーフルオロアルキルビニルエーテルおよび少なくとも1種の含フッ素含有の不飽和単量体を共重合して得られる含フッ素ゴム、

(C) 有機過酸化物、

(D) 不飽和多官能性化合物、からなる含フッ素ゴム組成物、

【請求項2】 (A) 成分が主鎖に炭素-炭素不飽和二重結合を有する請求項1記載の含フッ素ゴム組成物、

【請求項3】 (E) 2価の金属水酸化物および2価の金属酸化物から選ばれる少なくとも1種および

(F) 有機オニウム化合物を配合してなる請求項1記載の含フッ素ゴム組成物、

【請求項4】 (F) 成分が一般式 $R^1R^2R^3R^4N^+HSO_3^-$  ( $R^1, R^2, R^3, R^4$ は同一または異なる炭素数1~20の置換または非置換の1価の脂肪族炭化水素基) で示される有機1級アモニウム塩である請求項3記載の含フッ素ゴム組成物、

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、有機過酸化物加硫可能な含フッ素ゴム組成物に関し、さらに詳しくは耐エンジンオイル性に優れた含フッ素ゴム組成物に関するものである、

## 【0002】

【従来の技術】 自動車の高級化に伴い、そこで用いられるエンジンオイルの耐熱性はアミン系の老化防止剤等を添加することによりますます向上し、従来のフッ化ビニリデンおよびヘキサフルオロプロピレンを共重合して得られる含フッ素ゴムやフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびヘキサフルオロプロピレンを共重合して得られる含フッ素ゴム材料では耐アミン性に劣るため耐油性が充分ではなくなっている、

【0003】 一方、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびプロピレンを共重合して得られる含フッ素ゴムは、他の含フッ素ゴムと比較してアミン系添加剤等を含有する耐熱性の優れたエンジンオイルに対しても優れた性能を有することが知られているが低温特性が不十分であった、

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は前述の問題点を解決すべくなされたものであり、アミン系の添加剤等が配合された耐熱性の良好なエンジンオイルに対しても優れた性能を有し、さらに低温特性も良好な含フッ素ゴム材料を提供するものである、

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 すなわち、上記課題は、(A) フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびプロピレンを共重合して得られる含フッ素ゴム、

(B) ヨウ素または臭素を含有する単量体、パーフルオロアルキルビニルエーテルおよび少なくとも1種の含フッ素含有の不飽和単量体を共重合して得られる含フッ素ゴム、(C) 有機過酸化物、(D) 不飽和多官能性化合物からなる含フッ素ゴム組成物により解決される、

【0006】 本発明に用いられる(A)成分のフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンおよびプロピレンを共重合して得られる含フッ素ゴムは、その共重合割合がそれぞれ2~90モル%、5~65モル%、および5~50モル%の範囲であり、好ましくは2~65モル%、20~60モル%、および10~45モル%の範囲である、

【0007】 (A)成分の含フッ素ゴムの製造には、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、溶液重合など各種重合方式の採用が可能であり、フリーラジカル開始剤を使用する触媒重合法、電離性放射重合法、イオン系重合法などから適宜採用され得る、

【0008】 また、(A)成分の含フッ素ゴムの有機過酸化物による加硫を容易にするために加硫部位としてポリマーの主鎖に脱フッ化水素により炭素-炭素二重結合を導入したり、ヨウ素または臭素含有のポリマーを共重合させてもよい、また、(A)成分には、通常有機過酸化物加硫用に行われる上記の加硫部位が導入されていると、良好な加硫特性が得られ、良好な物性を有する加硫物を得ることができ、その際には、(B)成分および(F)成分を添加することが必要である、

【0009】 本発明に用いられる(B)成分の含フッ素ゴムは有機過酸化物加硫での加硫部位となるヨウ素または臭素を含有する単量体、パーフルオロアルキルビニルエーテルおよび少なくとも1種の含フッ素含有の不飽和単量体をそれぞれ0、1~10モル%、12~50モル%および50~87、9モル%の割合で共重合することにより得られるものである、

【0010】 ここで、含フッ素含有の不飽和単量体としてはフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル、クロロトリフルオロエチレン等が単独で、または2種以上の混合物として用いられる、

【0011】 (B)成分の含フッ素ゴムの製造においては(A)成分と同様の方法の採用される、(A)成分と(B)成分との混合割合は、要求される特性により適宜決定されるものであるが、おおむね95~10、5~90(重量比)の範囲である、

【0012】 本発明に用いられる(C)成分の有機過酸化物は、加硫剤として用いられ、(O-O)結合を有する有機化合物であり、パーオキシケタール、ジアルキルパーオキシサイド、ジアルキルパーオキシサイド、パーオキシエ



ルア:モニウム、8 1.8 ジアザレ

クロ(5, 1, 0) - 7 クロムジニウム・p-14  
エスチル・酸塩、8 - 14 1, 8 - ジアザビ  
クロ(5, 1, 0) - 7 クロムジニウムクロライド、  
エチルジチルチニウムクロライド、エチルジチル  
チニウムクロライド等を例示される。

【0019】これら有機オキソム化合物の使用量は、  
(A)成分および(B)成分の合計100重量部に対し  
て通常0.3〜5重量部、好ましくは0.5〜3重量部  
10 を使用する。0.3重量部以下では十分な加硫密度およ  
び加硫物性が得られず、また5重量部以上ではスコーチ  
現象等の成形加工性に悪影響をおよぼすとともに耐薬品  
性等の加硫物の特性も低下させる。

【００２０】本発明の組成物には、加硫ガムの製造に際して通常使用されるカーボ、グラファイト、メカニカルカーボ、シリ、タルクのごとき補強剤、その他の充填剤、顔料、酸化防止剤、安定剤、加工助剤、内部離型剤などを添加、配合してもよい。

【0021】本発明の組成物の製造に際しては、含有するモノマー、芳香族、有機過酸化物、不飽和多官能性化合物、および必要に応じてその他の添加剤を充分均一に混合すること

を望ましい。かかる混合は、従来より通常使用されているゴム混練用ロール、ニーダーまたは、インリーミキサー等によって行われ得る。混合時の作業条件は特に限定されないが、通常は30～80℃程度の温度で約10～60分間混練することによって、添加配合物を含むゴム中に充分分散混合し得る。

【0022】また、かみち添加配合物を適当に溶媒中に溶解分散し、懸濁溶液とすることも可能である。さらに、混合を最初から媒体中で行ういわゆるウェット混合も可能である。このような場合には、ロール、ボールミル、ホモジナイザー等の混合機を用いることにより、溶液状の配合物を得られる。また、有機シリウム化合物の混合に際しては、含シリウム製造後の水性分散液の状態にて混合することにより、より効果的に分散され得る。なお、混合時の作業条件や操作は、使用原料および配合物の種類や目的に応じて最適条件を選定して行うのが望ましい。

【0023】本発明の組成物は、通常的全型成形の他、押し出し、スラップキャスト、カストン、ポリアルコー工、はばきり、含浸等の連続成形加工法により、シート、フィルム、ウェブ、繊維、テープ、ブランク、チャイプ、スル、引布、塗布板のごとき成形物などに成形加工され得るものであり、その他各種成形加工法によって異形品、特殊成形品例えばゴロ、コシラバーなどにも成形加工され得るものである。このように成形加工された本発明の組成物は、後述のごとき加硫手段によって加硫物にされ得る、かゝつて、本発明の組成物が、加硫ゴム製品が得られるものである。

50 【0024】本発明において、加硫を行う際の操作は、

従来より通常使用されている操作を採用し得る。例えば、成形型中で加圧しながら加熱する操作が採用され、また押し出し、カレンダーロールなどで成形した後、加熱中または蒸気釜中で加熱する操作が採用され得る。

【0025】加硫時の作業条件などは、使用原料や配合に応じて最適条件を選定して行うのが望ましいが、加硫温度は通常100～100℃程度であり、また、加熱時間は特に限定されないが、有機過酸化物の種類や加硫温度に応じて数秒～数時間の範囲で選定される。なお、得られる加硫物の再加熱処理も採用可能であり、物理的性質の向上に役立つのである。例えば、150～250℃温度で、0.5～2.5時間程度の再加熱処理が採用され得るなどである。

#### 【0026】

##### 【実施例】

（合成例1）乳化重合法によりフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、イソプロピレンの各単位の共重合割合が35/40/25（モル比）である共重合体を30重量%含有するラテックスを製造した。このラテックスを凝集し、洗浄、乾燥することにより白色の含フッ素ゴムを得た。これを含フッ素ゴム1として以下で用いた。

【0027】（合成例2）合成例1で得られたラテックスをテトラブチルアンモニウムフロマイドおよびKOH\*

\*の存在下に80℃で1時間熱処理し、これを洗浄、乾燥することにより主鎖に二重結合が導入された褐色の含フッ素ゴムを得た。これを含フッ素ゴム2として以下で用いた。

【0028】（合成例3）乳化重合法によりフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、パーフルオロメチルビニルエーテル、4-ブロモ-3,3,4,4-テトラフルオロブチレン-1の各単位の共重合割合が58/23/18/1（モル比）である共重合体を30重量%含有するラテックスを製造した。このラテックスを凝集し、洗浄、乾燥することにより白色の含フッ素ゴムを得た。これを含フッ素ゴム3として以下で用いた。

【0029】（実施例1～4、比較例1～2）表1に示す組成に従い、各種の配合材料を2ロールで均一に混合してゴム組成物を得た。それらを170℃で10分間プレス加硫した後、オーブン中で230℃で24時間2次加硫した。得られた加硫物をJIS-K6301に従い、常態物性および耐油性を測定した。結果を表1に示した。表1中、「実」は実施例を、「比」は比較例を示す。

#### 【0030】

##### 【表1】

	実 1	実 2	実 3	実 4	比 1	比 2
含フッ素ゴム-1	70	50	30			
含フッ素ゴム-2				50	100	
含フッ素ゴム-3	30	50	70	50		100
MTカーボン	30	30	30	30	30	30
パーカドックス14 *1	1	1	1	1	1	1
トリアリルイソシアヌレート	3	3	3	3	3	4
キョーワマグ150 *2	3	3	3	3	3	
カルビット *3		3	3	3		4
TBAHS *4	1	1				
DBU *5			1			
常態物性						
硬 さ JIS-A	72	70	70	70	73	69
100%モジュラス Pa	6.8	7.1	7.1	7.0	6.7	7.2
引張り強さ MPa	16.4	17.5	18.0	18.0	16.5	18.5
伸 び (%)	200	190	190	180	190	185
耐油性 *6						
硬さ変化	-1	0	+1	-1	-3	+2
引張り強さ						
変化率 (%)	-20	-22	-30	-22	-18	-45
伸び変化率 (%)	-18	-21	-30	-22	-16	-44
低温特性						
TR-10 (°C)	-14	-19	-24	-19	-8	-29

【0031】\*1: 有機過酸化物 (日本油脂製)

\*2: 酸化マグネシウム (協和化学工業製)

\*3: 水酸化カルシウム (近江化学製)

\*4: 硫酸水素テトラブチルアンモニウム

\*5: 8-ベンジル-1, 8-ジアザビシクロ (5, 4, 0) -7-ウンデセニウム・p-トルエンスルホン酸塩

\*6: トヨタモーターオイル キャッスルグリーンSG, 175°C, 70Hr

【0032】

\*【発明の効果】本発明は、アミン系の添加剤等が配合された耐熱性の良好な加硫物を与えるエンジンオイルに対しても優れた性能を有し、さらに低温特性も良好な含フッ素ゴム組成物を提供するものであり、得られた加硫物はその優れた加硫物性に基づき、自動車のラジエーター、エンジン回りのOリング、ガスケット、シール材、ダイヤフラム、チューブ、ホース等、食品プラントや化学プラント等の同様の部品等の広範囲の用途において極めて有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 平井 浩之

千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式会社千葉工場内

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11029678 A**

(43) Date of publication of application: **02 . 02 . 99**

(51) Int. Cl. **C08L 27/12**  
**C08K 3/04**  
**C08K 9/04**  
**C08L 27/16**  
**H01B 1/24**  
**/(C08L 27/12 , C08L 71:12 )**

(21) Application number: **09185278**

(22) Date of filing: **10 . 07 . 97**

(71) Applicant: **OKURA IND CO LTD**

(72) Inventor: **TAKECHI SHIGETOSHI**  
**OKUNAKA KAZUKI**  
**AKAGI HIDEYUKI**  
**KANEOKA KUNIO**  
**TANGE YOSHIHIRO**

(54) **SEMICONDUCTIVE FLUORORESIN  
COMPOSITION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a semiconductive fluororesin composition not only capable of stably manifesting a prescribed volume specific resistance within a range of  $1 \times 10^5$ - $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  in good accuracy but also having small voltage and environment dependence of the volume specific resistance, excellent in processability, and having good physical and mechanical

characteristics.

SOLUTION: This resin composition is the one comprising 100 pts.wt. thermoplastic fluororesin, 1-40 pts.wt. grafted carbon black and 1-15 pts.wt. thermoplastic polyether-based resin, or the one comprising 100 pts.wt. thermoplastic fluororesin, 1-40 pts.wt. grafted carbon black and 1-15 pts.wt. thermoplastic polyether-based resin and 0.05-2 pts.wt. ionic electrolyte.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-29678

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月2日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 27/12

C 0 8 L 27/12

C 0 8 K 3/04

C 0 8 K 3/04

9/04

9/04

C 0 8 L 27/16

C 0 8 L 27/16

H 0 1 B 1/24

H 0 1 B 1/24

Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-185278

(71) 出願人 000206473

大倉工業株式会社

(22) 出願日

平成9年(1997) 7月10日

香川県丸亀市中津町1515番地

(72) 発明者 武智 重利

香川県丸亀市中津町1515番地 大倉工業株式会社内

(72) 発明者 奥中 一樹

香川県丸亀市中津町1515番地 大倉工業株式会社内

(72) 発明者 赤木 英之

香川県丸亀市中津町1515番地 大倉工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導電性フッ素系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】  $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  の範囲において所定の体積固有抵抗を安定して精度良く発現することができるのみならず、体積固有抵抗の電圧依存性、環境依存性が少なく、加工性に優れ、良好な物理的、機械的特性を有する半導電性フッ素系樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 熱可塑性フッ素系樹脂 100重量部、グラフト化カーボンブラック 1～40重量部、熱可塑性ポリエーテル系樹脂 1～15重量部よりなる。あるいは、熱可塑性フッ素系樹脂 100重量部、グラフト化カーボンブラック 1～40重量部、熱可塑性ポリエーテル系樹脂 1～15重量部、およびイオン電解質 0.05～2重量部よりなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性フッ素系樹脂100重量部、ポリフッ化カーボンプラック1～10重量部、熱可塑性ポリエーテル系樹脂1～15重量部よりなることを特徴とする半導電性フッ素系樹脂組成物。

【請求項2】 熱可塑性フッ素系樹脂100重量部、ポリフッ化カーボンプラック1～10重量部、熱可塑性ポリエーテル系樹脂1～15重量部、およびイオン電解質0.05～2重量部よりなることを特徴とする半導電性フッ素系樹脂組成物。

【請求項3】 イオン電解質が、アルカリ金属のチオアン酸塩、ハロゲン化合物、ハロゲンの酸、酸塩のうちの少なくとも一種であることを特徴とする請求項2に記載の半導電性フッ素系樹脂組成物。

【請求項4】 熱可塑性フッ素系樹脂が、ポリフッ化ビニリデン、および、または、ポリフッ化ビニリデンと重合体であることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の半導電性フッ素系樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導電性領域（ $10^3 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ ）において安定した体積固有抵抗を示す半導電性フッ素系樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、熱可塑性樹脂に半導電性を付与する方法として、熱可塑性樹脂に、イオン伝導性樹脂、あるいはカーボンブラックや金属粉末等の無機系材料を添加することが一般的に行われている。これら半導電性樹脂組成物は成形加工されて、プリンター、ファクシミリ、コピー機等のOA機器の各種部材として利用されている。

【0003】 上記したイオン伝導性樹脂としては、ポリアルキレンオキサライド鎖を有する重合体：1級アンモニウム塩、カルボキ酸塩、あるいはスルホン酸塩等を有するアミノアマー等が知られており、該イオン伝導性樹脂が熱可塑性樹脂に添加されてなる組成物は、安定して $10^3 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲の体積固有抵抗を示すという特徴を有している。しかしながら、イオン伝導性樹脂は添加量が一定レベル以上になると電気抵抗の低下が小さく、特に $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の体積固有抵抗の樹脂組成物を得るには大量のイオン伝導性樹脂を添加しなければならない。熱可塑性樹脂本来の特性が失われるとともに、加工性の面で支障をきたすという問題があった。また、高温高湿における体積固有抵抗と低温低湿下における体積固有抵抗との差、いわゆる環境依存性が大きいという欠点もあった。

【0004】 一方、カーボンブラックや金属粉末等の無機系導電性材料を用いた場合は、これらの接触による電気伝導によって導電性を出現させているため熱可塑性樹

脂中への分散性が特に重要で、僅かの加工条件や添加量の違いで電気抵抗が大きく変化し、同一成型品中でも位置による電気抵抗のバラツキが大きい。安定して半導電性を示す成型品を得ることが困難であった。また、無機系導電性材料の添加割合を多にすると製品の機械的強度の低下や表面の粗面化という問題も生じる。さらに、経時と共に一度分散していたこれら無機系導電性材料が熱可塑性樹脂中で再凝集し経時により電気抵抗が変化するという問題もあった。なお、無機系導電性材料の添加系においては、体積固有抵抗 $1 \cdot 10^3 \sim 1 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲は不安定領域と呼ばれており、電気抵抗のコントロールが難しいということが一般的に知られている。

【0005】 また、熱可塑性樹脂の一つであるフッ素系樹脂は、非粘着性、非汚染性、耐薬品性、耐老化性等に優れた特性を有しており、このような特異な性質に注目して、フッ素系樹脂に半導電性を付与してプリンター、ファクシミリ、コピー機等のOA機器用の部材として応用するという試みが進められている。しかしながら、フッ素系樹脂を用いた場合においても前記した問題は何れも変わるものでない。これらの問題の解決等が望まれていた。

【0006】 このような問題を解決するために特開第7-113029号公報にはポリフッ化ビニリデン系樹脂、導電性ファイバー、および熱可塑性ポリエーテル系樹脂からなる半導電性樹脂組成物が開示されている。この組成物は熱可塑性ポリエーテル系樹脂を併用することにより、ポリフッ化ビニリデン系樹脂、および導電性ファイバーのみよりなる組成物に比し半導電性領域を示す導電性ファイバーの添加量領域が拡大されている。しかしながら、用途によってはさらに広い添加量領域で半導電性を示す組成物が要望されていた。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はこのような状況に鑑みなされたもので、 $1 \cdot 10^3 \sim 1 \cdot 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲において安定した体積固有抵抗を安定して精度良く発現することができるとのみなならず、体積固有抵抗の電圧依存性、環境依存性が少ない、加工性に優れ、良好な物理的、機械的特性を有する半導電性フッ素系樹脂組成物を提供することを課題とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは鋭意研究を重ねた。その結果、熱可塑性フッ素系樹脂、ポリフッ化カーボンプラック、熱可塑性ポリエーテル系樹脂を所定量含む組成物によって、また該組成物にさらにイオン電解質が添加された組成物によって前記課題が解決できることを見出し、本発明に至った。すなわち本発明によれば、熱可塑性フッ素系樹脂100重量部、ポリフッ化カーボンプラック1～10重量部、および熱可塑性ポリエーテル系樹脂1～15重量部よりなることを特徴とする

半導電性フッ素樹脂組成物が提供される。また、熱可塑性フッ素系樹脂100重量部、グラフト化カーボンブラック1～10重量部、熱可塑性ポリエーテル系樹脂1～15重量部、およびイオン電解質0.05～2重量部よりなることを特徴とする半導電性フッ素系樹脂組成物が提供される。またより好ましいは、イオン電解質が、アルカリ金属のチオ、アミド、酸塩、ホロゲン化合物、ホロゲンの酸、酸塩のうちの少なくとも一種である前記半導電性フッ素系樹脂組成物が提供される。さらに、熱可塑性フッ素系樹脂が、ポリフッ化ビニリデン、および/または、ポリフッ化ビニリデン共重合体であることを特徴とする前記いずれかの半導電性フッ素系樹脂組成物が提供される。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】本発明者等は、前記課題を達成するために、各種材料について鋭意検討した。この結果、グラフト化カーボンブラック、および熱可塑性ポリエーテル系樹脂を添加した熱可塑性フッ素系樹脂組成物が、 $1 \times 10^1 \sim 1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲、特に $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲において安定した体積固有抵抗を示すことを見出し、本発明に至った。

【0010】即ち、本発明の半導電性フッ素系樹脂組成物は熱可塑性フッ素系樹脂に電子伝導性を有するグラフト化カーボンブラック、およびイオン伝導性を有する熱可塑性ポリエーテル系樹脂を所定量添加したものであって、さらに詳しくはカーボンブラックの表面にグラフト鎖を導入したグラフト化カーボンブラックを用いることによって無機系半導電性材料であるカーボンブラックの分散性を著しく向上させている。これにより本発明の半導電性フッ素系樹脂組成物は、カーボンブラックの添加量領域において、 $1 \times 10^1 \sim 1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲、特に $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲において安定した体積固有抵抗を示すとともに、体積固有抵抗の電圧依存性、環境依存性が少なく、加工性に優れ、良好な物理的、機械的特性を有する成型品を与えるのである。

【0011】本発明に用いられる熱可塑性フッ素系樹脂としては、ポリフッ化ビニリデン、四フッ化エチレン、エチレン共重合体、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体、四フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリ(フッ化塩化エチレン)、ポリ(フッ化塩化エチレン-フッ化ビニリデン)、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-四フッ化エチレン共重合体、六フッ化プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体とフッ化ビニリデンとのグラフト共重合体等が挙げられ、これらが単独であるいは複数種組み合わされて用いられるが、ポリフッ化ビニリデン、および/または、その共重合体が成形加工性の観点から特に好ましい。

【0012】本発明のグラフト化カーボンブラックに用

いられるカーボンブラックとしては、通常の「ターニスブラック」、チャコールブラック、アセチレンブラック等を用いることができ、特に平均粒子径3.5nm以下のカーボンブラックは少量の添加で半導電性フッ素系樹脂組成物が得られるので特に好ましい。

【0013】本発明で用いられるグラフト化カーボンブラックは電子伝導性材料であるカーボンブラックとグラフト鎖を共有結合を介して結合したものである。この製造方法としては、カーボンブラック表面に存在するラジカル、カルボキシル基等を利用してグラフト鎖となるポリマー、オリゴマー、あるいはモノマーを化学的に結合すればよい。具体的には、カーボンブラック存在下に重合性二重結合を有するモノマーをラジカル発生剤を用いてラジカル重合を行いポリマー、カルボキシルブラック表面のラジカルとのカルフリード反応によってポリマー鎖とカーボンブラックとを結合させる方法、エポキシ基、オキサゾリニル基、アミノ基等の活性基と重合性二重結合とを同一分子中に有するモノマー、およびグラフト鎖となる重合性二重結合を有するモノマーをカーボンブラック存在下にラジカル重合させると共に生成したポリマー中のエポキシ基、オキサゾリニル基、アミノ基等とカーボンブラック表面のカルボキシル基とを反応させることによってカーボンブラック表面にポリマー鎖をグラフトさせる方法、エポキシ基、オキサゾリニル基、あるいはアミノ基等の活性基を含有するポリマーとカーボンブラックとを加熱混練することによってグラフト化させる方法等が挙げられる。

【0014】ここで用いられるエポキシ基、オキサゾリニル基、アミノ基等の活性基と重合性二重結合とを同一分子中に有するモノマーとしては例えばグリシドメタクリレート、オキサゾリニメタクリレート、オキサゾリニマレートが挙げられる。また、グラフト鎖となる重合性二重結合を有するモノマーとしては例えば、アリール(メタ)アクリレート、スチレン、醜酸ビニル、エチレン、プロピレン等が、ポリマーとしてはこれらを重合させたものが挙げられ、熱可塑性を示すものであればよい。この際、カーボンブラックと結合していない未反応のグラフト鎖用ポリマーやグラフト化されていない未反応のカーボンブラックが少量残存していても、本発明においては何ら差し支えるものではない。このことから、本発明ではカーボンブラックと結合していない未反応のグラフト鎖用ポリマーやグラフト化されていない未反応のカーボンブラックが少量混入したものを含めてグラフト化カーボンブラックと総称する。また、グラフト化カーボンブラックの製造に用いたグラフト鎖用モノマーまたはポリマーの、グラフト化カーボンブラックに対する重量割合をグラフト化カーボンブラック中のグラフト鎖の割合とする。

【0015】このようにして得られるグラフト化カーボンブラック中のグラフト鎖の割合は特に限定されるもの

10

20

30

40

50

ではないが、好ましい。はグラフト化カーボンブラック中の10～90重量%、さらには20～70重量%を占めるように設定するのが好ましい。90重量%よりグラフト鎖含量が多いと、半導電性領域の樹脂組成物を得るために大量のグラフト化カーボンブラックを添加しなければならず、このため加工性が低下する傾向がある。

【0016】グラフト化カーボンブラックの添加量は、熱可塑性ポリオキシ系樹脂100重量部に対して1～10重量部が好ましい。グラフト化カーボンブラックの添加量が10重量部を超えると組成物中の熱可塑性ポリオキシ系樹脂の割合が相対的に少なくなるため、熱可塑性ポリオキシ系樹脂の特性が失われるばかりでなく加工性が悪くなり好ましくない。特に、1重量%未満では目的とする半導電性を発現することができないので好ましくない。

【0017】熱可塑性ポリオキシ系樹脂は通常のグラフト化カーボンブラックを添加するだけでは半導電性を示すグラフト化カーボンブラックの添加量領域は狭く、ポリオキシの少ない半導電性樹脂を得るのが困難である。本発明の特徴の一つは、これらに組成に加えて熱可塑性ポリエーテル系樹脂を添加することにある。熱可塑性ポリエーテル系樹脂を添加することにより半導電性樹脂を得るためのグラフト化カーボンブラックの添加量領域が著しく広がり、体積固有抵抗のバラツキが少ない半導電性ポリオキシ系樹脂組成物となる。

【0018】上記した熱可塑性ポリエーテル系樹脂としては、ポリアルキレンオキシサイド鎖を有する分子数300以上の高分子化合物であればいずれでも良い。例えばポリエチレンオキシサイド、エチレンオキシサイドとプロピレンオキシサイドとの共重合体、エチレンオキシサイドとエチルオキシサイドとの共重合体、ポリエチレンオキシサイド鎖を側鎖に有するポリ(メタ)アクリレート、ポリエーテルエフェラルアミド、ポリエーテルエフェラル、ポリエーテルウレタン、ポリエーテルエフェラルウレタン等を挙げることができる。熱可塑性ポリエーテル系樹脂の添加量は、熱可塑性ポリオキシ系樹脂100重量部に対し、1～15重量部が好ましい。その添加量が1重量部未満の場合は半導電性を示すグラフト化カーボンブラックの添加量の領域が狭くなり好ましくない。特に、15重量部を超えると加工性が悪くなるため好ましくない。

【0019】また、本発明では上記した熱可塑性ポリオキシ系樹脂、グラフト化カーボンブラック、熱可塑性ポリエーテル系樹脂の他にイオン電解質が添加された半導電性ポリオキシ系樹脂組成物も提供される。前記した三組成にイオン電解質がさらに添加されることにより、該組成物の体積固有抵抗をさらに低下させることができる。イオン電解質としてはアルカリ金属、またはアルカリ土類金属のチオシアネ酸塩、リン酸塩、硫酸塩、ハロゲン化物、ハロゲンの酸素酸塩等を用いることができ、これらのうち特に、チオシアネ酸カリウム、チオシアネ酸ナトリウム、チオシアネ酸リチウム、過塩素酸カリウム、過塩素

酸ナトリウム、過塩素酸リチウムは少量の添加で体積固有抵抗を低下させることができるので特に好ましい。そして、その添加量は、熱可塑性ポリオキシ系樹脂100重量部に対し0.05～2重量部が好ましい。

【0020】本発明の半導電性ポリオキシ系樹脂組成物は、上記した組成の他に半導電性に悪影響を及ぼさない範囲で合成樹脂の加工の際において通常用いられる酸化防止剤、アンチクロッキング剤、滑剤、加工助剤、顔料等を添加することができる。また、必要に応じて、他の合成樹脂を少量添加することとなる。

【0021】本発明の半導電性ポリオキシ系樹脂組成物は、上記した熱可塑性ポリオキシ系樹脂、グラフト化カーボンブラック、熱可塑性ポリエーテル系樹脂、および必要に応じてイオン電解質等を通常のニーダー、ローラー、ミキサー、二軸混練機等で混練することによって製造でき、用途に応じて、フィルム、シート、テープ等の形状に成形して使用される。

【0022】

【作用】本発明の半導電性ポリオキシ系樹脂組成物は熱可塑性ポリオキシ系樹脂、グラフト化カーボンブラック、および熱可塑性ポリエーテル系樹脂からなる。該半導電性ポリオキシ系樹脂組成物は熱可塑性ポリオキシ系樹脂中のグラフト化カーボンブラックの分散性が著しく向上しているため $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲の所定の体積固有抵抗を精度良く安定して発現することができ、かつ、環境依存性、電圧依存性が小さいという長を有している。また、前記組成にイオン電解質がさらに添加されてなる半導電性ポリオキシ系樹脂組成物は、上記した良好な性能に加えて体積固有抵抗をさらに低下させることができ、結果としてグラフト化カーボンブラックの使用量を低減させることができる。

【0023】

【実施例】次に、実施例によって、本発明を具体的に説明する。体積固有抵抗は、三菱化学(株)製ハイロスタを用い、HRS-2000で測定した。なお、体積固有抵抗の測定は、特に断りがない限り、印加電圧5.00V、23℃、50%RH条件下で行った。

【0024】「製造例1～4」攪拌装置、および窒素カス流入管を取り付けた反応容器へ、表1に示す成分1部をモルモノマーとエポキシ基を含有するモノマーであるグリシジルメタクリレートとを合計で100重量部、連鎖移動剤として四臭化炭素0.5重量部、ラジカル発生剤であるアゾビスイソブチロニトリル1重量部、およびモノマー分散助剤として1%ポリビニルアルコール水溶液100重量部を仕込み、窒素気流下で80℃で攪拌し、攪拌しながら10時間重合を行った。生成物は、ろ過、洗浄、乾燥してグラフト鎖用ポリマーを得た。

【0025】

【表1】



	グラフト鎖用モノマー	グリンジルメタクリレート	収率 (%)
製造例1	エチルメタクリレート: 75重量部	25重量部	96
製造例2	スチレン: 75重量部	25重量部	94
製造例3	スチレン: 70重量部	5重量部	98
	ブチルメタクリレート: 25重量部		
製造例4	メチルメタクリレート: 60重量部	8重量部	97
	スチレン: 32重量部		

【0026】〔製造例5〕フッ素系エラストマー（フッ化ビニリデン-六フッ化プロピレン共重合体にフッ化ビニリデンをグラフト共重合したグラフト共重合体、セントラル硝子（株）製、商品名 セブラルソフトG-180）9.5重量部とカーボンブラック（ケッチェンブラック、クイーンターナショナル社製、ケッチェンブラックEC-6001D）5重量部を2軸混練機を用いて混練造粒し、カーボンブラックコンパウンドを調製した。

【0027】〔実施例1〜4〕得られるグラフト化カーボンブラック中のグラフト鎖の割合が表2に示すごとくなるように、カーボンブラックコンパウンド（製造例5で得られたもの）、および、グラフト鎖用ポリマー（製造例1〜4で得られたもの）をミキサー試験機（株式会社東洋精機製作所製、ラボグラスミル）に仕込み、17.5℃で30分間混練し、グラフト化カーボンブラック\*

のマスターバッチを製造した。次にポリフッ化ビニリデン（KYNAR 710、アトケム社製）100重量部、ポリエーテルエステルアミド（東レ（株）製、PAS 40T）5.3重量部、グラフト化カーボンブラックのマスターバッチ所定重量部を二本ロールに供給し混練することによりグラフト化カーボンブラックの添加量が表2の領域の半導電性フッ素系樹脂組成物を得た。これらを190℃で10分間熱圧プレスして厚さ180μmのフィルムを得た。得られたフィルムの体積固有抵抗のバラツキは0.5桁以内であった。またこのフィルムのグラフト化カーボンブラックの添加量（カーボンブラック換算）と体積固有抵抗との関係を図1に示す。

【0028】

【表2】

	グラフト鎖の種類	グラフト化カーボンブラック中のグラフト鎖の割合 (重量%)	グラフト化カーボンブラックの添加量領域 (重量部)
実施例1	ポリエチルメタクリレート	50	3.1~5.1
実施例2	ポリスチレン	33	2.2~4.3
実施例3	スチレン-ブチルメタクリレート共重合体	33	1.9~3.2
実施例4	メチルメタクリレート-スチレン共重合体	33	2.6~3.6
比較例2	—	0	1.1~1.5

【0029】〔比較例1〕製造例5で得られたカーボンブラックコンパウンド4.4重量部とポリフッ化ビニリデン（KYNAR 710、アトケム社製）5.6重量部とを二本ロールに供給し混練することにより半導電性フッ素系樹脂組成物を得た。これを190℃、10分間熱圧プレスして厚さ180μmのフィルムを得た。得られたフィルムの体積固有抵抗は1枚のフィルム中で $8 \times 10^5 \sim 2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ で約4枚のバラツキがあり、

実用に適さないものであった。

【0030】〔比較例2〕ポリフッ化ビニリデン（KYNAR 710、アトケム社製）100重量部、カーボンブラックコンパウンド（製造例5で得られたもの）を所定重量部、ポリエーテルエステルアミド（東レ（株）製、PAS 40T）5.3重量部を二本ロールに供給し

混練することにより半導電性フッ素系樹脂組成物を得た。これらを190℃で10分間熱圧プレスして厚さ180 $\mu$ mのフィルムを得た。得られたフィルムのカーボンブラックの添加量と体積固有抵抗との関係を図1に併せて示す。

【0031】熱可塑性フッ素系樹脂（カーbaz、フッ素）を添加した比較例1の組成物は、測定位置による体積固有抵抗のバラツキが大きい実用に適さないものであった。また、比較例2の組成物はカーボンブラックと熱可塑性ポリエーテル系樹脂とを併用することにより半導電性を示すカーボンブラックの添加量領域はある程度大きくなっているもののまだ充分とは言えない。これに対し熱可塑性フッ素系樹脂、グラフト化カーボンブラック、熱可塑性ポリエーテル系樹脂の3組成からなる本発明の半導電性フッ素系樹脂組成物は、体積固有抵抗のバラツキが小さく、また半導電性を示すカーボンブラックの添加量領域が比較例2よりも大きく拡大しており、安定して半導電性を示すフッ素系樹脂組成物が容易に得られることがわかる。

【0032】実施例5にポリメチルビニルピリデン（KYNAR 710、アトケム社製）6.3重量部、カーボンブラック（東海カーボ：（株）製、100カーボブラック#7550）7重量部、および製造例1で得られたグラフト鎖用ポリマー3.5重量部をミキサー試験機（株式会社東洋精機製作所製「ラザプラスミル」）を用いて175℃で30分間混練し、グラフト化カーボンブラックのマスターバッチを製造した。次にこのマスターバッチ5.5重量部、ポリメチルビニルピリデン（KYNAR 710、アトケム社製）5.9重量部、およびポリエーテルエポキシアミド（東レ（株）製、PAS 40T）0.6重量部を二本ロールに供給し混練することによりグラフト化カーボンブラックを8.9重量部（カーボンブラック換算で5.9重量部）含有した半導電性フッ素系樹脂組成物を得た。これを190℃、10分間プレスして熱圧して厚さ180 $\mu$ mのフィルムを得た。得られたフィルムの体積固有抵抗のバラツキは小さく、0.5桁以内で非常に安定していた。さらに、印加電圧100V、および500Vで測定した体積固有抵抗の比（電圧依存性）、および30℃-80%RHにおける体積固有抵抗と10℃-30%RHにおける体積固有抵抗との比（環境依存性）を測定した。この結果を表3に示す。

【0033】実施例6に製造例5で得られたカーボンブラックコンシグメント7.0重量部、グラフト鎖用ポリマー（製造例1で得られたもの）1.75重量部をミキサ\*

\*一試験機（株式会社東洋精機製作所製「ラザプラスミル」）を用いて175℃で30分間混練し、グラフト化カーボンブラックのマスターバッチを製造した。次にこのマスターバッチ3.0重量部、ポリメチルビニルピリデン

（KYNAR 710、アトケム社製）6.5重量部、ポリエーテルエポキシアミド（東レ（株）製、PAS 40T）0.5重量部、および過塩素酸リチウム0.03重量部を二本ロールに供給し混練することによりグラフト化カーボンブラックを1.9重量部（カーボンブラック換算で1.3重量部）含有する半導電性フッ素系樹脂組成物を得た。これを190℃で10分間熱圧プレスして厚さ180 $\mu$ mのフィルムを得た。得られたフィルムの体積固有抵抗のバラツキは0.6桁以内と小さく、安定して半導電性を示した。さらに、印加電圧100V、および500Vで測定した体積固有抵抗の比（電圧依存性）、および30℃-80%RHにおける体積固有抵抗と10℃-30%RHにおける体積固有抵抗との比（環境依存性）を測定した。この結果を表3に併せて示す。

【0034】実施例7に実施例1のうち、グラフト化カーボンブラックの添加量を1.9重量部（カーボンブラック換算で2.4重量部）としたフィルムの印加電圧100V、および500Vで測定した体積固有抵抗の比（電圧依存性）、および30℃-80%RHにおける体積固有抵抗と10℃-30%RHにおける体積固有抵抗との比（環境依存性）を測定した。この結果を表3に併せて示す。

【0035】実施例8に実施例2のうち、グラフト化カーボンブラックの添加量を3.3重量部（カーボンブラック換算で2.2重量部）としたフィルムの印加電圧100V、および500Vで測定した体積固有抵抗の比（電圧依存性）、および30℃-80%RHにおける体積固有抵抗と10℃-30%RHにおける体積固有抵抗との比（環境依存性）を測定した。この結果を表3に併せて示す。

【0036】比較例3に比較例2のうち、カーボンブラックの添加量を1.6重量部としたフィルムの印加電圧100V、および500Vで測定した体積固有抵抗の比（電圧依存性）、および30℃-80%RHにおける体積固有抵抗と10℃-30%RHにおける体積固有抵抗との比（環境依存性）を測定した。この結果を表3に併せて示す。

【0037】

【表3】

	体積固有抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )		電圧依存性	環境依存性
	100V	500V		
実施例5	$2.5 \times 10^9$	$4.2 \times 10^8$	6.0	5.8
実施例6	$1.5 \times 10^{10}$	$2.8 \times 10^9$	5.4	5.9
実施例7	$8.3 \times 10^9$	$1.1 \times 10^9$	7.5	5.5
実施例8	$7.1 \times 10^9$	$1.0 \times 10^9$	7.1	3.4
比較例3	$3.6 \times 10^9$	$2.6 \times 10^8$	13.8	5.5

【0038】表3から明らかなように、実施例5の半導電性フッ素系樹脂組成物は、体積固有抵抗のバラツキが0.5桁以内と非常に安定しているだけでなく、印加電圧100Vと500Vにおける体積固有抵抗の比が6.0倍と小さく、さらに環境依存性も1桁以内と小さく良好である。実施例6の半導電性フッ素系樹脂組成物は、体積固有抵抗のバラツキが0.6桁以内と小さいばかりでなくイオン電解質を併用しているため同じグラフト化カーボンブラックを用いている実施例7、および8に比べてカーボンブラック換算で1.3重量部と極めて少ない添加量で半導電性領域のフッ素系樹脂組成物を得ることができ、このことは、本発明のフッ素系樹脂組成物の加工性の低下が少なくなるというばかりでなく、フッ素樹脂本来の特性を失わないという特長をも有している。

【0039】さらに、実施例7、および8は実施例1、および2で示した諸例のうちの一部につきその電圧依存性、環境依存性を評価したものであり、いずれも小さく良好であった。これに対し、比較例3の組成物は、グラフト化していないカーボンブラックを用いているため電

圧依存性が大きかった。

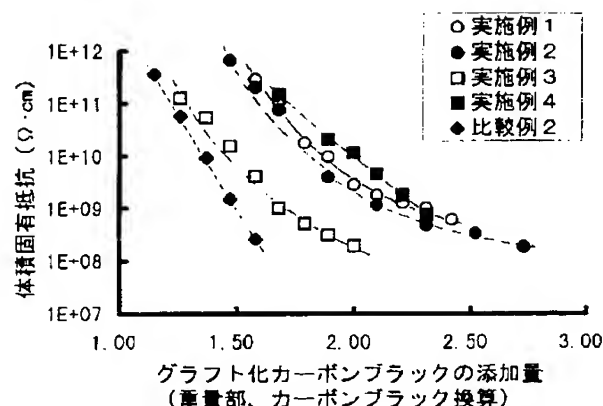
【0040】

\*【発明の効果】以上説明したように本発明の半導電性フッ素系樹脂組成物は、熱可塑性フッ素系樹脂、グラフト化カーボンブラック、および熱可塑性ポリエーテル系樹脂からなるものであり、さらに必要に応じてイオン電解質を添加してなる。該樹脂組成物は、グラフト化カーボンブラック、および熱可塑性ポリエーテル系樹脂との相互作用により広いグラフト化カーボンブラックの添加量領域で半導電性を精度良く発現でき、また電圧依存性、および環境依存性が小さいという特徴を有している。さらに、該樹脂組成物は、熱可塑性樹脂として熱可塑性フッ素系樹脂を用いているためフッ素系樹脂の特徴である非粘性、防汚性、耐熱性、耐油性、難燃性等をも有している。従って、本発明の半導電性フッ素系樹脂組成物は、特に正確な半導電性が要求される電子写真材料等の分野で好適に使用されるものであり産業に利すること大であるといえる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1～4、および比較例2で得られたフィルムの半導電性フッ素系樹脂組成物中に占めるグラフト化カーボンブラックの添加量（カーボンブラック換算）と体積固有抵抗との関係を示すグラフ。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F 1

/(C 0 8 L 27/12

71:12)

(72) 発明者 金岡 邦夫

香川県丸亀市中津町1515番地 大倉工業株  
式会社内

(72) 発明者 丹下 善弘

香川県丸亀市中津町1515番地 大倉工業株  
式会社内

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11323052 A**(43) Date of publication of application: **26 . 11 . 99**

(51) Int. Cl. **C08L 27/16**  
**C08J 5/18**  
**C08K 5/42**  
**G02B 6/00**  
**G03G 15/02**

(21) Application number: **11063378**(22) Date of filing: **10 . 03 . 99**(30) Priority: **12 . 03 . 98 JP 10 82748**(71) Applicant: **KUREHA CHEM IND CO LTD**

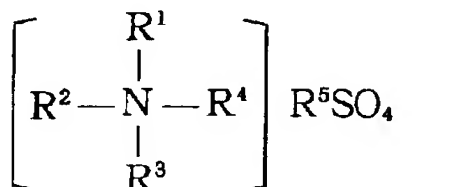
(72) Inventor: **KITAMURA HIDEKI**  
**MATSUNAGA SATORU**  
**TERAMOTO KAKICHI**

(54) **POLY(VINYLDENE FLUORIDE)-BASED RESIN COMPOSITION**

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prepare the subject composition excellent in transparency and semiconductivity, hardly causing the change in volume resistivity and surface resistivity due to atmospheric humidity change and useful for an electrification member for an electrophotographic copier, etc., by adding a specific quaternary ammonium salt to poly(vinylidene fluoride)-based resin at the specific content ratio.



SOLUTION: This composition is prepared by blending (A) 100 pts.wt. poly(vinylidene fluoride)-based resin [pref. poly(vinylidene fluoride) homopolymer] and (B) 0.03-10 pts.wt. quaternary ammonium compound (pref. tetrabutylammonium hydrogensulfate) selected from a group consisting of (i) an alkyl quaternary ammonium sulfate of formula I (wherein,  $R^1$  to  $R^4$  are each an alkyl;  $R^5$  is an alkyl or the like) and (ii) an alkyl quaternary ammonium sulfite of formula II (wherein,  $R^6$  to  $R^9$  are each an alkyl;  $R^{10}$  is an alkyl or the like). The composition is useful as an electrification-controlling material for an electronic part-packaging material, wallpaper, an antistatic partition, etc.

